

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Doc. 1-1 on ss 5 from WPIL using MAX

©Derwent Information

**Solid washing, rinsing or cleaning agent having high non-leachable nonionic surfactant content
- in addn. to anionic surfactants and polymeric solidifying agent**

Patent Number : DE4303176

International patents classification : C11D-001/83 C11D-003/37 C11D-003/22 C11D-011/00

• Abstract :

DE4303176 A The agent contg. mixts. of (a) anionic and nonionic surfactants in a wt. ratio of 9-1:1-9 and (b) 1-50 wt.% polymeric solidifying agent w.r.t. nonionic surfactants are new.

Also claimed are (i) the use of the mixts. as raw materials for the prepn. of solid washing, rinsing or cleaning agents and (ii) the prepn. of the mixts. The anionic surfactants are pref. chosen from e.g. alkyl benzene sulphonates, sulphonated fatty acids, fatty alcohol (ether) sulphates, monoglyceride (ether) sulphates, fatty acid amide (ether) sulphates, amide soaps, ether carboxylic acids, isethionates, alkyl oligoglucoside sulphates or alkyl (ether) phosphates. The nonionic surfactants are pref. fatty alcohol polyglycol ethers of formula $R_2O-(CH_2(CH_3)CHO)_n(CH_2CH_2O)_mH$ or alkyl oligoglycosides of formula $R_3-O-(G)_p$ (II). In formula (I) and (II): $R_2 = 6-18C$ aliphatic hydrocarbon contg. 0-3 double bonds; $n = 0-3$; $m = 1-10$; $R_3 = 6-22C$ alkyl; $G = 5-6C$ sugar; and $p = 1-10$.

ADVANTAGE - The prepd. agents have an increased nonionic surfactant content which is stable to leaching out of the solid. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE4303176 A1 19940811 DW1994-31 C11D-001/83 8p * AP: 1993DE-4303176 19930204
WO9418293 A1 19940818 DW1994-34 C11D-001/83 Ger 30p
AP: 1994WO-EP00208 19940126 DSNW: JP KR US DSRW: AT
BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
EP-682691 A1 19951122 DW1995-51 C11D-001/83 Ger FD:
Based on WO9418293 AP: 1994EP-0906151 19940126; 1994WO-
EP00208 19940126 DSR: AT BE DE DK ES FR GB IT NL
JP08506367 W 19960709 DW1996-50 C11D-003/37 20p FD:
Based on WO9418293 AP: 1994JP-0517588 19940126; 1994WO-
EP00208 19940126
EP-682691 B1 19970409 DW1997-19 C11D-001/83 Ger 11p FD:
Based on WO9418293 AP: 1994EP-0906151 19940126; 1994WO-
EP00208 19940126 DSR: DE ES FR GB IT
DE59402383 G 19970515 DW1997-25 C11D-001/83 FD: Based
on EP-682691; Based on WO9418293 AP: 1994DE-5002383
19940126; 1994EP-0906151 19940126; 1994WO-EP00208
19940126
ES2100697 T3 19970616 DW1997-31 C11D-001/83 FD: Based
on EP-682691 AP: 1994EP-0906151 19940126
DE4303176 C2 19970731 DW1997-34 C11D-001/83 AP:
1993DE-4303176 19930204

Priority n° : 1993DE-4303176 19930204

Covered countries : 19

Publications count : 8

Cited patents : EP-167085; EP-208534; FR2204682; US3803285

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : KISCHKE D; KROHNEN T; LANGEN M; NEUSS
M; SCHMID K; SYLDATH A

• Accession codes :

Accession N° : 1994-249956 [31]
Sec. Acc. n° CPI : C1994-113716

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A12-W12A A12-
W12B D11-A01 D11-A03 D11-A07 D11-
D01 D11-D03 E05-G09C E05-G09D E07-
A02D E07-A02H E10-A09A E10-A09B1
E10-A09B4 E10-A09B5 E10-A09B8 E10-
B02D8 E10-C04D3 E10-E04M3 E10-
E04M4

Derwent Classes : A97 D25 E19

• Update codes :

Basic update code : 1994-31
Equiv. update code : 1994-34; 1995-51;
1997-25; 1997-31; 1997-34

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 03 176 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 03 176.5
㉔ Anmeldetag: 4. 2. 93
㉕ Offenlegungstag: 11. 8. 94

㉖ Int. Cl.⁵:
C 11 D 1/83
C 11 D 3/37
C 11 D 11/00
// (C11D 1/83,1:22,
1:14,1:16,1:28,1:29,
1:06,1:10,1:04,1:34,
1:66,1:72,3:37,3:12,
3:36,3:04)C11D 17/00

DE 43 03 176 A 1

㉗ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉘ Erfinder:
Schmid, Karl, Dr., 40822 Mettmann, DE; Syldath,
Andreas, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Kischkel,
Ditmar, 40789 Monheim, DE; Krohnen, Thomas,
40597 Düsseldorf, DE; Neuß, Michael, Dr., 50997
Köln, DE; Langen, Michael, 40724 Hilden, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉙ Feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel

㉚ Feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, enthaltend
a) Mischungen von anionischen und nichtionischen Tensiden
im Gewichtsverhältnis 9 : 1 bis 1 : 9 sowie
b) 1 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die nichtionischen Tenside
- polymere Verfestigungsmittel,
sind gegen das Ausbluten der nichtionischen Tenside be-
ständig. Das Durchfetten sie enthaltender Kartonagen wird
zuverlässig verhindert.

DE 43 03 176 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem man Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden mit polymeren Verfestigungsmitteln versetzt sowie die Verwendung der Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden sowie den polymeren Verfestigungsmitteln als Rohstoffe zur Herstellung fester und gegen Ausbluten beständiger Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel.

Stand der Technik

Feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel gelangen üblicherweise in Form von Pulvern, Granulaten oder Extrudaten auf den Markt. Als oberflächenaktive Bestandteile enthalten sie in der Regel Kombinationen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, die sich im Hinblick auf Reinigungswirkung und Schmutztragevermögen ideal ergänzen [Chemie i. u. Zeit, 26, 292 (1992)]. Während in der Vergangenheit die anionischen Tenside im Überschuß enthalten waren, besteht heute jedoch ein Bedürfnis nach Rezepturen mit einem erhöhten Gehalt an nichtionischen Tensiden. Hierunter sind insbesondere solche Rezepturen zu verstehen, bei denen der Anteil der nichtionischen Tenside im Vergleich zu dem der anionischen Tenside 100 bis 200 Gew.-% ausmacht. Während bei den anionischen Tensiden bislang Alkylbenzolsulfonate und zunehmend Fettalkoholsulfate im Vordergrund stehen, geht der Trend bei den nichtionischen Tensiden hin zu niedrig alkoxylierten Fettalkoholpolyglycolethern und Alkyloligoglucosiden [Seifen-Öle-Fette-Wachse, 117, 554 (1991)].

Feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel dieser Art zeigen nicht nur ausgezeichnete anwendungstechnische Leistungen, sondern auch Vorteile bei der Kompaktierung zur Herstellung von Schwerpulvern mit Schüttgewichten von 600 bis 900 g/L. Von Nachteil ist jedoch, daß die anionischen Tenside zusammen mit den übrigen festen Rezepturbestandteilen nur eine begrenzte Kapazität besitzen, die meist flüssigen nichtionischen Tenside "aufzusaugen" und dauerhaft zu binden. Gerade bei den erwünschten Rezepturen mit besonders hohem Niotensidgehalt besteht somit die Gefahr des "Ausblutens", d. h. die flüssigen nichtionischen Tenside werden von dem vorliegenden Feststoffgemisch allmählich freigesetzt. Die Folge ist eine Abnahme der Waschleistung der Rezeptur und ein allmähliches Durchfetten der handelsüblichen Kartonverpackungen; letzteres kann im übrigen als Indiz für den Grad des Ausblutens oder der Ausblutbeständigkeit herangezogen werden.

Die Aufgabe der Erfindung hat nun darin bestanden, feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel mit erhöhtem Gehalt an nichtionischen Tensiden zur Verfügung zu stellen, die gegen das Ausbluten der Niotenside dauerhaft beständig sind.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, enthaltend Mischungen von

- a) anionischen und nichtionischen Tensiden im Gewichtsverhältnis 9 : 1 bis 1 : 9, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 5 sowie
- b) 1 bis 50 Gew.-% — bezogen auf die nichtionischen Tenside — polymere Verfestigungsmittel.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Zusatz von ausgewählten polymeren Verfestigungsmitteln zu den niotensidreichen Rezepturen zu einer Verfestigung des Korns führt und ein Ausbluten flüssiger Komponenten dauerhaft und zuverlässig verhindert, ohne daß die anwendungstechnische Leistung der Rezepturen durch die Mitverwendung der Verfestigungsmittel nachteilig beeinflusst wird. Die Erfindung hat eine besondere Bedeutung für Mittel mit hohem Gehalt an nichtionischen Tensiden; es ist jedoch auch möglich Mittel mit vergleichsweise niedrigem Gehalt an nichtionischen Tensiden auf dem angegebenen Weg gegen Ausbluten zu stabilisieren.

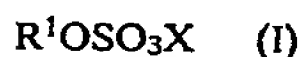
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, bei dem man Mischungen von anionischen und nichtionischen Tensiden im Gewichtsverhältnis 9 : 1 bis 1 : 9, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 5 mit 1 bis 50 Gew.-% — bezogen auf die nichtionischen Tenside — polymerer Verfestigungsmittel versetzt.

Anionische Tenside

Die anionischen Tenside können ausgewählt sein aus der Gruppe, die von Alkylbenzolsulfonaten, Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten, Alkylethersulfonaten, Glycerinethersulfonaten, α -Methylestersulfonaten, Sulfosäuren, Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Glycerinethersulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Monoglycerid(ether)sulfaten, Fettsäureamid(ether)sulfaten, Sulfosuccinaten, Sulfosuccinamaten, Sulfotriglyceriden, Amidseifen, Ethercarbonsäuren, Isethionaten, Sarcosinaten, Tauriden, Alkyloligoglucosidsulfaten und Alkyl(ether)phosphaten gebildet wird.

Bei allen diesen Stoffen handelt es sich um bekannte Tenside, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie hergestellt werden können. Zu Synthese und Eigenschaften sei beispielsweise auf J. Falbe (ed.) "Surfactants in consumer products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54—85 oder J. Falbe, U. Hasserodt, "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 126—139 verwiesen.

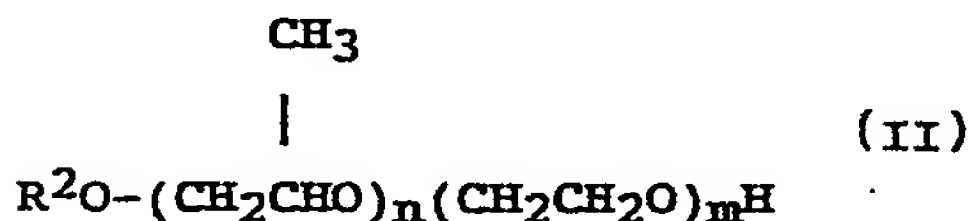
Unter den anionischen Tensiden ist neben den Alkylbenzolsulfonaten, namentlich dem Dodecylbenzolsulfonat, der Einsatz von Fettalkoholsulfaten der Formel (I) bevorzugt,



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Aus der Gruppe der Fettalkoholsulfate sind wiederum Talgalkoholsulfate von besonderer Bedeutung, bei denen R^1 in Formel (I) für einen Alkylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für Natrium steht.

Nichtionische Tenside

Als nichtionische Tenside kommen insbesondere Fettalkoholpolyglycolether der Formel (II) in Betracht,



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, n für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und m für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 3 mol Propylenoxid und/oder 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 7 mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Erucylalkohol und Behenylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Die Addukte können dabei eine konventionelle oder auch eingeeengte Homologenverteilung aufweisen und herstellungsbedingt noch einen Gehalt an freiem Fettalkohol enthalten. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 2 bis 7 Mol Ethylenoxid an technische $C_{12/14}$ - bzw. $C_{12/18}$ -Kokosfettalkoholschnitte.

Als weitere nichtionische Tenside kommen ferner Alkyloligoglykoside der Formel (III) in Betracht,



in der R^3 für einen Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

Alkyloligoglykoside stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 (Henkel) verwiesen.

Die Alkyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyloligoglykoside sind somit Alkyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (III) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkylrest R^3 kann sich von primären Alkoholen mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachylalkohol und Behenylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_{12} C_{18} (DP = 1 bis 3), die auf Basis von Kokosöl hergestellt werden können.

Die anionischen und nichtionischen Tenside können im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 2 eingesetzt werden.

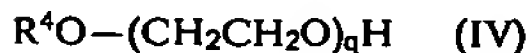
Polymere Verfestigungsmittel

a) Als polymere Verfestigungsmittel kommen beispielsweise Polyethylenglycolether (PEG) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 bis 500 000 in Betracht.

Typische Beispiele sind Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 12 000 bis 100 000. Als besonders vorteilhaft hat sich in diesem Zusammenhang der Einsatz von PEG 12 000 und PEG 20 000 erwiesen.

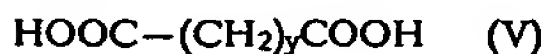
b2) Als polymere Verfestigungsmittel können des weiteren hochmolekulare Fettalkoholpolyglycolether der

Formel (IV) eingesetzt werden,



in der R^4 für einen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und q für Zahlen von 20 bis 100 steht. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 20 bis 100 und vorzugsweise 50 bis 70 Mol Ethylenoxid an technische $C_{16/18}$ -Talgalkohole.

b3) Als weitere polymere Verfestigungsmittel kommen Ester von Dicarbonsäuren der Formel (V) in Betracht,



in der y für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 steht, mit Polyhydlenglycolethern, die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 bis 20 000 aufweisen. Typische Beispiele sind Ester und Polyester der Oxalsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure mit PEG 400, PEG 5000 und PEG 12 000. Produkte dieser Art zeichnen sich durch eine besonders vorteilhafte biologische Abbaubarkeit aus.

b4) Eine weitere Gruppe von geeigneten polymeren Verfestigungsmitteln stellen Umesterungsprodukte von Dialkylcarbonat mit Polyethylen glycolethern, die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 bis 20 000 aufweisen, dar. Typische Beispiele sind Umesterungsprodukte von Dimethylcarbonat mit PEG 400, PEG 5000 und PEG 12 000. Bei den Produkten handelt es sich üblicherweise um Mono/Di-Estergemische, die — der Statistik folgend — noch Anteile der Alkylreste des als Ausgangsmaterial verwendeten Dialkylcarbonats enthalten können.

b5) Als weitere polymere Verfestigungsmittel kommen schließlich Oligo- bzw. Polysaccharide mit einem Kondensationsgrad von 5 bis 1000 in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Polyglucose oder Polysorbit.

Die polymeren Verfestigungsmittel können den nichtionischen Tensiden in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-% — bezogen auf die nichtionischen Tenside — zugesetzt werden. Obschon es grundsätzlich möglich ist, ternäre Mischungen aus anionischen Tensiden, nichtionischen Tensiden und polymeren Verfestigungsmitteln herzustellen, ist es doch i. a. vorteilhafter, zunächst die polymeren Verfestigungsmittel den nichtionischen Tensiden zuzusetzen und diese präformierte Mischung nach Erhärtung mit den anionischen Tensiden weiterzuverarbeiten.

Die ausgewählten polymeren Verfestigungsmittel können den nichtionischen Tensiden zugesetzt werden, wobei eine innige Vermischung unter Rühren oder Kneten gegebenenfalls unter Erwärmen sichergestellt werden muß. Im Sonderfall, daß das nichtionische Tensid ein Polyglycolether ist und das polymere Verfestigungsmittel ein PEG darstellt, kann die Mischung auch in situ erzeugt werden, indem man ein Gemisch aus Fettalkohol und PEG gemeinsam alkoxyliert.

Für den Fall, daß eine besonders hohe Verfestigung der nichtionischen Tenside erforderlich ist und ein Ausbluten bzw. Fetten über einen sehr langen Zeitraum verhindert werden muß, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den polymeren Verfestigungsmitteln langkettige Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise $C_{16/18}$ -Talgfettsäure zuzusetzen.

Einsatzform der anionischen Tenside

Die anionischen Tenside können in Form wäßriger Pasten oder trockener Pulver eingesetzt und anschließend mit den verfestigten nichtionischen Tensiden behandelt werden.

Üblicherweise werden anionische Tenside durch Umsetzung entsprechender Ausgangsstoffe mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure zu sauren Schwefelsäurehalbestern oder Sulfonsäuren umgesetzt, die anschließend mit wäßrigen Basen neutralisiert und gegebenenfalls hydrolysiert werden. Die hierbei resultierenden wäßrigen Pasten mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 65 Gew.-% — bezogen auf die Paste — stellen im Sinne der Erfindung geeignete Ausgangsstoffe für die weitere Verarbeitung dar. Die wäßrigen Pasten können auch als sprühgetrocknete Pulver eingesetzt werden, wie sie nach konventionellen Turmpulververfahren zugänglich sind. Eine Variante besteht darin, nicht die wäßrigen, neutralisierten Produkte einer Sprühtrocknung zu unterwerfen, sondern die sauren Sulfierprodukte zusammen mit wäßrigen Basen zu versprühen und somit in einem Schritt zu neutralisieren und zu trocknen. Im Sinne der Erfindung kommen anionischen Tenside sowohl in Form sprühneutralisierter, als auch sprühgetrockneter oder heißdampfgetrockneter Pulver als Ausgangsstoffe in Betracht. Zu Einzelheiten der Sprühtrocknung bzw. Sprühneutralisation von Tensiden sei auf ROEMPP Chemielexikon, 9. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, 1992, S. 4259/4260 verwiesen. Der bevorzugte Ausgangsstoff stellt — wie schon zuvor ausgeführt — Talgalkoholsulfat in Form wäßriger Pasten mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 65, vorzugsweise 50 bis 65 Gew.-%, oder sprühneutralisiertes, sprüh- bzw. heißdampfgetrocknetes Pulver dar.

Herstellung der leichtlöslichen Produkte

Die Herstellung der neuen festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel kann auf verschiedensten Wegen erfolgen.

Eine besonders einfache Ausgestaltung des Verfahrens besteht darin, das anionische Tensid in Pulverform vorzulegen und mit der erforderlichen Menge des verfestigten nichtionischen Tensids innig zu vermischen. Für diesen Vorgang sind Bauteile wie beispielsweise Schaufelmischer der Fa. Lödige oder insbesondere Sprühmi-

scher der Fa. Schugi von Vorteil, bei denen man das Aniontensid in der Mischkammer vorlegt und das verfestigte nichtionische Tenside aufdüst. Ferner ist es möglich, die Trocknung der Aniontensidpasten und das Vermischen gleichzeitig in einem Wirbelschichttrockner durchzuführen. Es werden trockene, leichtlösliche Pulver erhalten, die — falls erforderlich — mit weiteren üblichen Waschmittelzusatzstoffen beaufschlagt und beispielsweise zu Waschmittel-Extrudaten verarbeitet werden können.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die anionischen Tenside einer sogenannten SKET-Granulierung zu unterwerfen. Hierunter ist eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung zu verstehen, die vorzugsweise batchweise oder kontinuierlich in der Wirbelschicht erfolgt. Dabei können die wäßrigen Pasten der anionischen Tenside und die verfestigten nichtionischen Tenside gleichzeitig oder nacheinander über eine oder mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht werden. Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von 0,4 bis 5 m. Vorzugsweise wird die SKET-Granulierung bei Wirbelluftgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 8 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorzugsweise über eine Größenklassierung der Granulate. Die Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. Üblicher Weise setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei zwischen 80 und 400, vorzugsweise 90 und 350°C. Vorteilhafterweise wird zu Beginn der SKET-Granulierung eine Startmasse, beispielsweise ein SKET-Granulat aus einem früheren Versuchsansatz, vorgelegt. In der Wirbelschicht verdampft das Wasser aus der Aniontensid-Paste, wobei angetrocknete bis getrocknete Keime entstehen, die mit weiteren Mengen Aniontensid und verfestigtem nichtionischem Tensid umhüllt, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die anionischen Tenside in Pulverform mit den verfestigten nichtionischen Tensiden vermischt und die Mischung in einer Schneckenpresse homogenisiert und verfestigt. Die Extrusion erfolgt über eine Lochscheibe, so daß Preßstränge entstehen, die nach bekannten Verfahren zu Extrudaten oder Nadeln gewünschter Form und Abmessung mechanisch zerkleinert werden können. Extrudate dieser Form zeigen eine besonders hohe Auflösegeschwindigkeit und ein sehr gutes Einspülverhalten in der Waschmaschine.

Unabhängig von der Anbietungsform als Pulver, Granulat oder Extrudat können die neuen festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, beispielsweise Zeolithe, Phosphate, Phosphonate, Polycarboxylate, Wasserglas, Soda und Borate enthalten, die ihnen vor, während oder nach der Verfestigung zugesetzt werden können.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel auf Basis anionischer und nichtionischer Tenside sowie polymerer Verfestigungsmittel sind gegenüber dem Ausbluten der nichtionischen Tenside stabil und weisen ausgezeichnete Detergenseigenschaften auf.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung von Mischungen enthaltend

- a) anionische und nichtionische Tenside im Gewichtsverhältnis 9 : 1 bis 1 : 9, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 5 sowie
- b) polymere Verfestigungsmittel

als Rohstoffe zur Herstellung von festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

I. Rezepturbeispiele

Eine Universalwaschmittelrezeptur mit hohem Gehalt an nichtionischen Tensiden und ohne bzw. mit polymeren Verfestigungsmitteln einer Zusammensetzung gemäß Tab. 1 wurde über eine Schneckenwalze extrudiert und über eine Lochscheibe (Durchmesser der Öffnungen : 0,9 mm) zu Strangpreßlingen verarbeitet, die kontinuierlich zu Extrudaten einer Korngröße von 0,9 mm zerkleinert wurden.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Waschmittelrezepturen

Prozentangaben als Gew.-%

Hilfsstoffe ad 100 %.

Komponenten	<u>V1</u> %	<u>B1</u> %	<u>B2</u> %	<u>B3</u> %	<u>B4</u> %	<u>B5</u> %	<u>B6</u> %
Talgalkoholsulfat	10	10	10	10	10	10	10
Kokosalkohol 3 EO	15	15	15	15	15	15	15
PEG-12.000	0	1	2	3	5	0	0
PEG-100.000	0	0	0	0	0	3	5
Zeolith A	35	35	35	35	35	35	35
Natriumperborat	16	16	16	16	16	16	16
Wasserglas	7	7	7	7	7	7	7

Die Rezepturen B1 bis B6 sind erfindungsgemäß; Rezeptur V1 dient dem Vergleich.

II. Anwendungstechnische Untersuchungen

Das Ausblutverhalten der Rezepturen wurde an unbedrucktem Karton der Stärke 0,4 mm bestimmt. Hierzu wurde der Karton waagrecht auf eine Rüttelunterlage montiert, jeweils 5 g der festen Rezepturen V1 sowie B1 bis B6 aufgebracht und mit Hilfe von Glasringen (Durchmesser 5 cm) fixiert. Durch die gleichmäßige Bewegung wurde ein Abrieb der Testmischungen auf der Kartonoberfläche bewirkt und die Fettung visuell nach $t = 1, 5$ und 24 h beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2

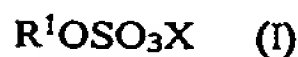
Ausblutverhalten

Bsp.	$\frac{t}{h}$	Fettung Rezeptur						
		V1	B1	B2	B3	B4	B5	B6
1	1	III	II	I	0	0	0	0
2	5	IV	II	I	I	0	0	0
3	24	V	III	II	II	I	I	I

Beurteilung: 0 = keine Fettung
 I = Fettspuren
 II = leichte Fettung
 III = deutliche Fettung
 IV = starke Fettung
 V = sehr starke Fettung

Patentansprüche

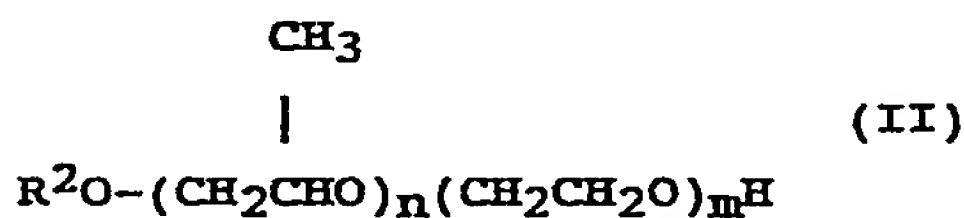
1. Feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, enthaltend Mischungen von
 - a) anionischen und nichtionischen Tensiden im Gewichtsverhältnis 9 : 1 bis 1 : 9 sowie
 - b) 1 bis 50 Gew.-% — bezogen auf die nichtionischen Tenside — polymere Verfestigungsmittel.
2. Verfahren zur Herstellung von festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, bei dem man Mischungen von anionischen und nichtionischen Tensiden im Gewichtsverhältnis 9 : 1 bis 1 : 9 mit 1 bis 50 Gew.-% — bezogen auf die nichtionischen Tenside — polymerer Verfestigungsmittel versetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man anionische Tenside einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Alkylbenzolsulfonaten, Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten, Alkylethersulfonaten, Glycerinethersulfonaten, α -Methylestersulfonaten, Sulfofettsäuren, Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Glycerinethersulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Monoglycerid(ether)sulfaten, Fettsäureamid(ether)sulfaten, Sulfosuccinaten, Sulfosuccinamaten, Sulfotriglyceriden, Amidseifen, Ethercarbon-säuren, Isethionaten, Sarcosinaten, Tauriden, Alkyloligoglucosidsulfaten und Alkyl-(ether)phosphaten gebildet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als anionische Tenside Fettalkoholsulfate der Formel (I) einsetzt,



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkoholsulfate der Formel (I) einsetzt, in der R^1 für einen Alkylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für Natrium steht.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als nichtionische Tenside Fettalkoholpolyglycoether der Formel (II) einsetzt,



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, n für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und m für Zahlen von 1 bis 10 steht.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als nichtionische Tenside Alkyloligoglykoside der Formel (III) einsetzt,



in der R^3 für einen Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

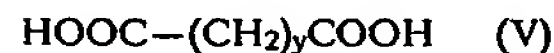
8. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymere Verfestigungsmittel Polyethylenglycolether mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 bis 500 000 einsetzt.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymere Verfestigungsmittel hochmolekulare Fettalkoholpolyglycolether der Formel (IV) einsetzt,



in der R^4 für einen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und q für Zahlen von 20 bis 100 steht.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymere Verfestigungsmittel Ester von Dicarbonsäuren der Formel (V),



in der y für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 steht, mit Polyethylenglycolethern, die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 bis 20 000 aufweisen, einsetzt.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymere Verfestigungsmittel Umesterungsprodukte von Dialkylcarbonat mit Polyethylenglycolethern, die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 bis 20 000 aufweisen, einsetzt.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymere Verfestigungsmittel Oligo- bzw. Polysaccharide mit einem Kondensationsgrad von 5 bis 1000 einsetzt.

13. Verwendung von Mischungen enthaltend

a) anionische und nichtionische Tenside im Gewichtsverhältnis 9 : 1 bis 1 : 9 sowie

b) 1 bis 50 Gew.-% — bezogen auf die nichtionischen Tenside — polymere Verfestigungsmittel als Rohstoffe zur Herstellung von festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.